

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-152301

(43)Date of publication of application : 08.06.1999

(51)Int.Cl.

C08F 2/00
B01D 53/04
C08F210/02
// (C08F210/02
C08F218:08)

(21)Application number : 09-319730

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 20.11.1997

(72)Inventor : YAMAMOTO AKIHIKO
UCHIDA KAZUYA
USAMI KOUHEI

(54) HIGH-PRESSURE POLYMERIZER FOR ETHYLENIC POLYMER AND PREPARATION OF ETHYLENIC POLYMER USING IT**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase the mol.wt. of ethylenic polymer by installing a fixed bed-type adsorption tower filled with an adsorbent such as a zeolite or the like between a separator and a compressor in a low-press. recycle process and/or between a separator and a secondary compressor in a high-press. recycle process, and consequently, by removing impurities.

SOLUTION: By newly installing an adsorbent-filled apparatus to a high-press. polymerizer for ethylenic polymer prepn., remained impurities which are unable to be removed by a separator and work as a chain transfer and consequently reduce the mol.wt. of ethylenic polymer, are removed. As the adsorbent, a zeolite, activated aluminum, and activated carbon are cited. The operation condition for an adsorption tower, preferably. The press. is 30-260 kg/cm², and the temp. is 60° C or below. For adsorption removal, at least one of a low-press. recycle process and a high-press. recycle process are utilized, however, the both together use can achieve larger effect. A high-press. process with a reaction press. of 400-4,000 kg/cm² and a high concn. operation of vinyl acetate gains more considerable effect.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-152301

(43) 公開日 平成11年 (1999) 6 月 8 日

(51) Int. Cl. ⁶
C08F 2/00
B01D 53/04
C08F210/02
// (C08F210/02
218:08)

識別記号

F I

C08F 2/00
B01D 53/04
C08F210/02

H
C

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-319730

(22) 出願日 平成 9 年 (1997) 11月20日

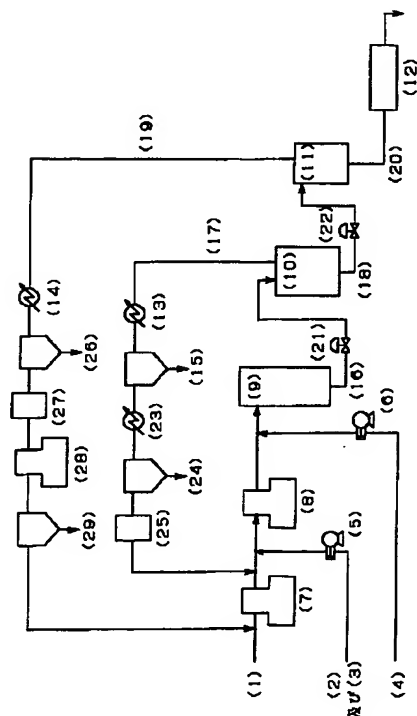
(71) 出願人 000003300
東ソー株式会社
山口県新南陽市開成町4560番地
(72) 発明者 山本 昭彦
三重県四日市市羽津乙129
(72) 発明者 内田 一哉
三重県四日市市別名 3 - 4 - 10
(72) 発明者 宇佐美 香平
三重県四日市市三栄町 5 - 1

(54) 【発明の名称】 エチレン系重合体用高圧重合装置及びそれを用いるエチレン系重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 エチレン系重合体の製造時に発生する不純物を除去し、重合を行うことにより高分子量のエチレン系重合体を製造することが可能となる高圧重合装置及びそれを用いるエチレン系重合体の製造方法を提供する。

【解決手段】 エチレン系重合体を製造するためのエチレン系重合体用高圧重合装置において、低圧リサイクル工程の分離器と圧縮機の間及び／又は高圧リサイクル工程の分離器と2次圧縮機の上に固定層式吸着塔を設けることを特徴とするエチレン系重合体用高圧重合装置を用いる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】エチレン系重合体を製造するためのエチレン系重合体用高圧重合装置において、低圧リサイクル工程の分離器と圧縮機の間及び／又は高圧リサイクル工程の分離器と2次圧縮機の間固定層式吸着塔を設けることを特徴とするエチレン系重合体用高圧重合装置。

【請求項2】ゼオライト、活性アルミナ、活性炭から選ばれる1種以上を吸着剤として充填する固定層式吸着塔を設けることを特徴とする請求項1に記載のエチレン系重合体用高圧重合装置。

【請求項3】高温高圧条件下にて、エチレン系重合体を製造する方法において、請求項1又は2に記載のエチレン系重合体用高圧重合装置を用い、重合反応後の未反応単量体ガスを少なくとも1つの固定層式吸着塔に通すことを特徴とするエチレン系重合体の製造方法。

【請求項4】反応圧力400～4000Kg/cm²、反応温度100～300℃の範囲で重合反応を行うことを特徴とする請求項3に記載のエチレン系重合体の製造方法。

【請求項5】エチレン及び酢酸ビニルよりエチレン-酢酸ビニル共重合体を製造することを特徴とする請求項3～4に記載のエチレン系重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はエチレン系重合体用高圧重合装置及びそれを用いてなるエチレン系重合体の製造方法に関するものであり、特に、エチレン系重合体の製造時に発生する不純物を除去し、重合を行うことにより高分子量のエチレン系重合体を製造することが可能となるエチレン系重合体用高圧重合装置及びそれを用いるエチレン系重合体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来のエチレン系重合体の製造では、重合反応後の未反応ガス中の不純物（反応停止剤、閉塞防止剤、触媒分解物等）の除去は、一般にリサイクル工程における分離器によって行う方法で対応していた。

【0003】エチレン系重合体の製造法として高温高圧法について説明する。

【0004】一般に、高圧法によるエチレン重合体の製造法は、図1に示すように原料エチレン（1）を一次圧縮機（7）にて30～300Kg/cm²まで圧縮し、さらに二次圧縮機（8）により400～4000Kg/cm²の所定の圧力まで圧縮して、次の反応器（9）に供給する。この時、重合開始剤（4）を開始剤注入ポンプ（6）により原料ガス（1）と同時に反応器（9）に注入して反応させる。反応したポリマー及び未反応のガスは、ガスがポリマーに溶け込んだ状態でガス・ポリマー送出ライン（16）を通り、ガス・ポリマー注入バルブ（21）で30～300Kg/cm²まで降圧されて高圧分離器（10）に送入され、ガスとポリマーに分離

される。分離されたガスは、ガス送出ライン（17）により高圧リサイクル工程の熱交換器（13）、（23）と分離器（15）、（24）を経由して、二次圧縮機（8）により反応器（9）に再循環される。一方、溶融ポリマーはポリマー送出ライン（18）により、ポリマー送出バルブ（22）で0.2～1.0Kg/cm²まで降圧されて低圧分離器（11）へ送られ、さらにポリマー中に溶存している未反応ガスを分離した後、ポリマー送出ライン（20）により押出機（12）に送られる。低圧分離器（11）でポリマーと分離された未反応ガスはガス送出ライン（19）により、低圧リサイクル工程の熱交換器（14）と分離器（26）を経て低圧圧縮機（28）にて再圧縮され、分離器（29）を経由してから一次圧縮機（7）に原料ガスとして再使用する為に再循環される。

【0005】また、一般的に高圧法によるエチレン系重合体の製造法は、上記エチレン重合体の製造工程の一次圧縮機（7）と二次圧縮機（8）の間に、エチレンと共重合し得る共単量体（2）及び改質剤（3）を圧縮機（5）により30～300Kg/cm²の所定の圧力まで圧縮して供給する。その後は、エチレンと共単量体の混合物を原料ガスとして、上記エチレン重合体の製造法とほぼ同様の方法、条件にて、各種のエチレン系重合体が製造される。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来の方法に加えてさらなる不純物の除去を行うことでエチレン系重合体の分子量を向上させることにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】しかしながら、この分離器で除去できない系内の残留不純物が連鎖移動剤としてはたらくことでエチレン系重合体の分子量を下げてしまい、本来の製造条件により得られる分子量の製品が得られないといった問題が生じる。

【0008】本発明者らは上記の課題を解決するために鋭意検討を行った結果、吸着剤を備えた装置を新たに設け、これに未反応ガスを通すことでエチレン系重合体の分子量向上が行えることを見出し、本発明を完成した。以下、本発明を詳細に説明する。

【0009】本発明に用いる不純物の除去装置は図2中の低圧リサイクル工程における分離器と圧縮機の間（27）及び／又は高圧リサイクル工程における分離器と二次圧縮機の間（25）に設置し、操作条件として圧力は30～260Kg/cm²、温度は60℃以下で行うのが好ましい。この理由としては不純物の除去には低温の方が有利であり、また分離器以降に設けることによって未反応ガスに伴伴・飛散してくるエチレン系重合体、ワックス等による閉塞を回避し、除去能力を維持することができるためである。

【0010】ここで述べる不純物の除去装置とは後述の

吸着剤を圧力容器に充填した、いわゆる固定層式吸着塔と呼ばれるもので、その概要を図 3 に示す。重合反応後の未反応ガスは塔底入口 (3 0) より導入され、吸着層 (3 1) において未反応ガス中の不純物を吸着してのち、塔頂出口 (3 2) より循環ガス送出ラインに戻される。

【 0 0 1 1 】除去装置は少なくとも 1 つを使用し、2 つの除去装置を併用すれば、より大きな効果が得られる。

【 0 0 1 2 】また、反応圧力 $400 \sim 4000 \text{ Kg/cm}^2$ 、反応温度 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ の範囲で重合反応を行う高圧法及び高酢酸ビニル濃度下の運転においては、系内の不純物濃度が高くなり、本発明の除去装置を設置することにより大きな効果が得られる。

【 0 0 1 3 】本発明で用いられる吸着剤としてはゼオライト、活性アルミナ、活性炭が挙げられる。本発明におけるエチレン系重合体とは、エチレン重合体又はエチレンとエチレンと共重合し得る単量体との共重合体を意味する。エチレンと共重合し得る単量体としてアクリル酸、メタアクリル酸及びそれらのアルキルエステル、アクリルニトリル、メタアクリルニトリル、アクリルアミド、メタアクリルアミド、塩化ビニル、塩化ビニルデン、フッ化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、N-ビニルイミド化合物、ビニルアリール化合物、ビニルエーテル化合物及びビニルケトン化合物等を包含するエチレン系不飽和基を有する化合物を挙げる事ができ、これらの 1 種を用いても 2 種以上混合してもよい。

【 0 0 1 4 】

【実施例】本発明を実施例、比較例により詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に制限されるものではない。各実施例、比較例の主要運転条件と物性値の結果を表 1 に示す。

【 0 0 1 5 】本発明で用いたメルトフローレート (MFR) の試験測定方法は次の通りである。

【 0 0 1 6 】 MFR 計 (東海精機 C - 5 0 5 9 D 2) を用いて、荷重 2160 g 、温度 190°C 、ダイ内径 2.095 mm の条件で 10 分間に押し出される樹脂の重量を MFR として測定した。

【 0 0 1 7 】実施例 1

高圧高温法のエチレン共重合体の製造プロセスにおいて、固定層式吸着塔 (吸着剤 : ゼオラム) を低圧リサイクル工程の分離器と圧縮機の間に設置して反応圧力 1700 Kg/cm^2 、反応温度 220°C で共単量体として酢酸ビニル濃度を $10 \text{ wt} \%$ になるよう圧縮機 (5) より注入し、 MFR 7 g/10 分 で酢酸ビニル含量 $10 \text{ wt} \%$ のエチレン-酢酸ビニル共重合体を得る事ができた。

【 0 0 1 8 】比較例 1

固定層式吸着塔を設置していない以外は実施例 1 と同様に運転をおこない、 MFR 10 g/10 分 で酢酸ビニル含量 $10 \text{ wt} \%$ のエチレン-酢酸ビニル共重合体を得た。

【 0 0 1 9 】実施例 2

反応圧力を 1500 Kg/cm^2 、反応温度 190°C 、系内酢酸ビニル濃度を $20 \text{ wt} \%$ とした以外は実施例 1 と同様に運転をおこない、 MFR 6 g/10 分 で酢酸ビニル含量 $20 \text{ wt} \%$ のエチレン-酢酸ビニル共重合体を得た。

【 0 0 2 0 】比較例 2

固定層式吸着塔を設置していない以外は実施例 2 と同様に運転をおこない、 MFR 13 g/10 分 で酢酸ビニル含量 $20 \text{ wt} \%$ のエチレン-酢酸ビニル共重合体を得た。

【 0 0 2 1 】実施例 3

反応温度を 170°C 、系内酢酸ビニル濃度を $30 \text{ wt} \%$ とした以外は実施例 2 と同様に運転をおこない、 MFR 4 g/10 分 で酢酸ビニル含量 $30 \text{ wt} \%$ のエチレン-酢酸ビニル共重合体を得た。

【 0 0 2 2 】比較例 3

固定層式吸着塔を設置していない以外は実施例 3 と同様に運転をおこない、 MFR 9 g/10 分 で酢酸ビニル含量 $30 \text{ wt} \%$ のエチレン-酢酸ビニル共重合体を得た。

【 0 0 2 3 】実施例 4

反応圧力を 1400 Kg/cm^2 、反応温度を 150°C 、系内酢酸ビニル濃度を $40 \text{ wt} \%$ とした以外は実施例 1 と同様に運転をおこない、 MFR 15 g/10 分 で酢酸ビニル含量 $40 \text{ wt} \%$ のエチレン-酢酸ビニル共重合体を得た。

【 0 0 2 4 】比較例 4

固定層式吸着塔を設置していない以外は実施例 4 と同様に運転をおこない、 MFR 60 g/10 分 で酢酸ビニル含量 $40 \text{ wt} \%$ のエチレン-酢酸ビニル共重合体を得た。

【 0 0 2 5 】実施例 5

固定層式吸着塔を低圧リサイクル工程と共に高圧リサイクル工程の分離器と二次圧縮機の間に設置した以外は実施例 4 と同様に運転をおこない、 MFR 13 g/10 分 で酢酸ビニル含量 $40 \text{ wt} \%$ のエチレン-酢酸ビニル共重合体を得た。

【 0 0 2 6 】

【表 1】

	固定層式吸着剤		吸着剤	反応 圧力 kg/cm ²	反応 温度 ℃	酢酸ビニル 含量 wt %	M I g/10min
	低圧 リサイクル	高圧 リサイクル					
実施例 1	有	無	ゼオラム	1700	220	10	7
比較例 1	無	無	—	1700	220	10	10
実施例 2	有	無	ゼオラム	1500	190	20	6
比較例 2	無	無	—	1500	190	20	13
実施例 3	有	無	ゼオラム	1500	170	30	4
比較例 3	無	無	—	1500	170	30	9
実施例 4	有	無	ゼオラム	1400	150	40	15
比較例 4	無	無	—	1400	150	40	60
実施例 5	有	有	ゼオラム	1400	150	40	13

【 0 0 2 7 】

【発明の効果】以上の結果のように、本発明の不純物の除去方法によれば分子量が向上したエチレン系重合体の製造を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】一般的な、高圧法によるエチレン系重合体の製造工程のフローシートを示す。

【図 2】本発明の高圧法によるエチレン系重合体の製造 30 工程のフローシートを示す。

【図 3】本発明の固定式吸着塔（不純物の除去装置）を示す図である。

【符号の説明】

1. エチレン（原料ガス）
2. 共単量体
3. 改質剤
4. 重合開始剤
5. 圧縮機
6. 開始剤注入ポンプ
7. 一次圧縮機
8. 二次圧縮機
9. 反応器
10. 高圧分離器

11. 低圧分離器

12. 押出機

13. 熱交換器

14. 熱交換器

15. 分離器

16. ガス・ポリマー送出ライン

17. ガス送出ライン

18. ポリマー送出ライン

19. ガス送出ライン

20. ポリマー送出ライン

21. ガス・ポリマー送出バルブ

22. ポリマー送出バルブ

23. 熱交換器

24. 分離器

25. 除去装置

26. 分離器

27. 除去装置

40 28. 圧縮機

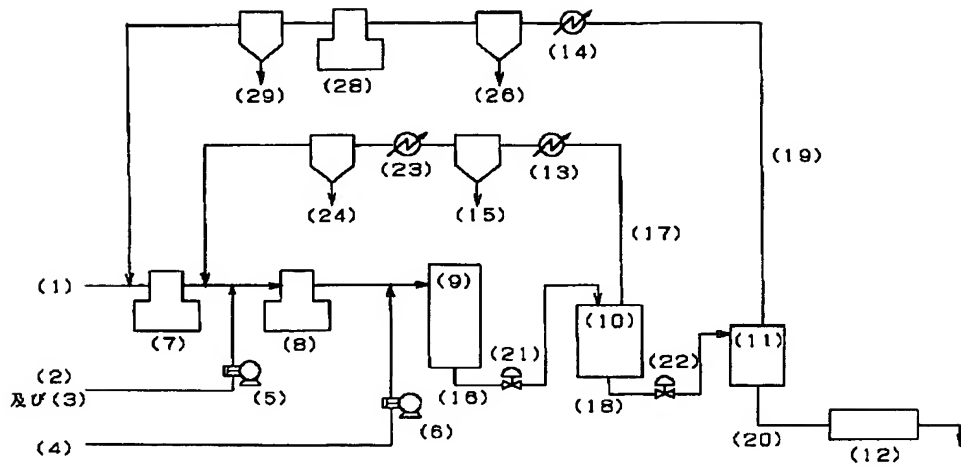
29. 分離器

30. 塔底入口

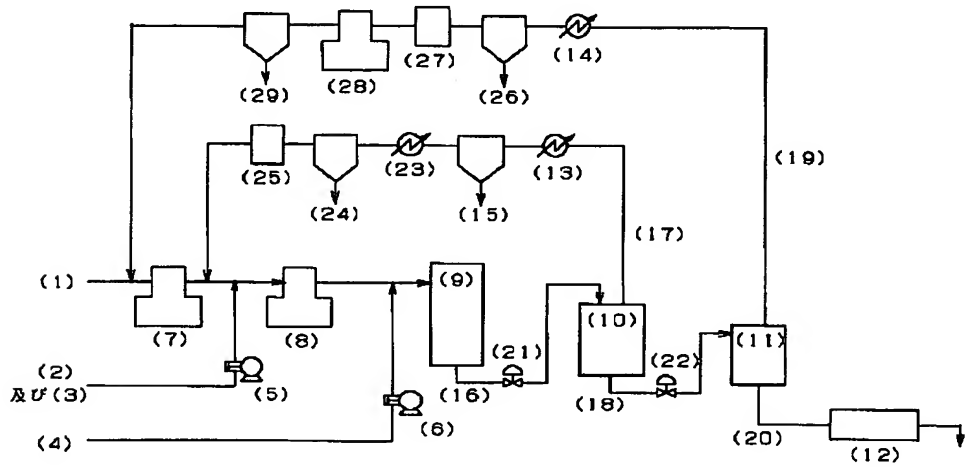
31. 吸着層

32. 塔頂出口

【図 1】



【図 2】



【図 3】

